

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-015729

(43)Date of publication of application : 18.01.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-199943

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 30.06.2000

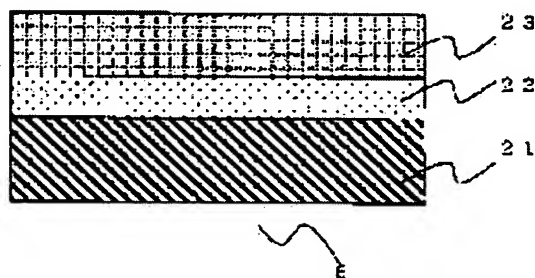
(72)Inventor : KONO RYUKO
TAKAMI NORIO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium ion secondary battery with good cycle characteristic by preventing a negative active material from turning into fine particles and from desorbing when a metal active material is used as a negative active material.

SOLUTION: With a lithium ion secondary battery consisting of a positive electrode, a negative electrode and a separator pinched by both electrodes, a laminated body laminated with a collector 21, a negative active material layer 22 and a coating layer 23 made of carbon material in turn is used as a negative electrode.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3535454

[Date of registration] 19.03.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-15729
(P2002-15729A)

(43) 公開日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ド* (参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 2 9
10/40		10/40	Z 5 H 0 5 0

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-199943 (P2000-199943)

(22) 出願日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 河野 龍興

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 高見 則雄

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100081732

弁理士 大胡 典夫 (外2名)

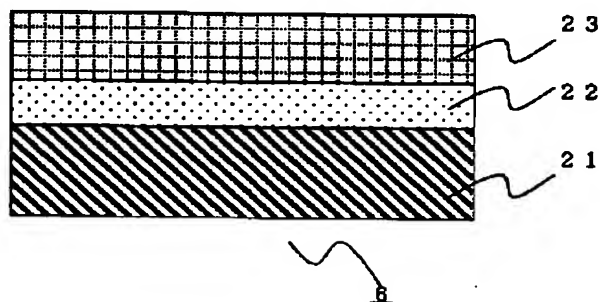
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 負極活物質として金属活物質を使用した際の、負極活物質の微粒子化および脱離を防止し、サイクル特性の良好なリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極および、両電極間に挟まれたセパレータとからなるリチウムイオン二次電池において、前記負極に、集電体21、合金製の負極活物質層22および炭素材料からなる被覆層23を順次積層した積層体を使用する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも正極活物質を具備する正極と、集電体とこの集電体表面に形成されアルカリ金属を吸蔵・放出する合金を有する負極活物質層とこの負極活物質層上に形成された炭素材料からなる被覆層とを具備する負極と、前記正極および負極に挟まれた非水電解質とを有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】前記活物質層の膜厚は、0.01 μ m以上50 μ m以下であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】前記被覆層の膜厚は、0.1 μ m以上200 μ m以下であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】前記被覆層の膜厚に対する負極活物質層の膜厚比は、0.01以上0.95以下であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池およびその電極に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話や携帯型パソコンなどといった電子機器の小型化と需要の増大に伴い、これら電子機器の電源である二次電池に対する高性能化が要求されている。かかる二次電池としては、炭素材料のようなリチウムを吸蔵・放出できる物質を負極材料に用いた非水電解質電池が開発され、携帯電子機器用の電源として普及している。この非水電解質二次電池は、従来の電池と異なり、軽量で、かつ4V級の高い起電力を有するという特徴があり、その優れた性能が注目されている。

【0003】そこで、前記非水電解質二次電池を、電気自動車や電動工具、コードレスクリーナなどの電源として適用することが検討されている。このような用途では、従来の非水電解質二次電池に比べ、より高エネルギー密度化することが要求される。

【0004】リチウム金属、リチウム合金などを電極の活物質に用いた非水電解質二次電池は、高エネルギー電池として期待され、盛んに研究開発が進められている。

【0005】正極活物質としては、LiCoO₂、LiMn₂O₄などが実用化されているが、負極活物質としてはリチウムを吸蔵・放出する炭素材料を用いたリチウムイオン電池が広く実用化されており、リチウム金属、リチウム合金を負極に用いた二次電池は、未だ実用化されていない。

【0006】リチウム金属が実用化されていない理由は、非水電解液とリチウム合金との反応によるリチウムの劣化と、充放電の繰り返しによるデンドライト状（樹枝状）のリチウムの発生による脱離が起きるため内部短絡やサイクル寿命が短いという問題点を有している。こ

のような問題点を解決するためにリチウムを合金化して負極活物質に用いる研究がなされた。例えばリチウム-アルミニウム合金などを負極として使用する技術などもあるが（例えばJ. O. Besenhard, J. Electroanal. Chem., 94, 77 (1978).）Alの一部を使うよう、一定電気量の浅い充放電下では効率を改善できる。しかし深い充放電を繰り返すと電極の体積変化によって負極活物質が微粉化し、やはり一部の負極活物質が負極から脱離してしまう。その結果、負極中の負極活物質量が徐々に減少するため充放電サイクル特性に問題があった。

【0007】また、リチウム合金以外の合金、例えば錫-ニッケル合金や銅-錫合金なども高エネルギー電池を達成するための負極活物質として研究されているが、リチウム合金と同様な理由問題が生じるために、実用化に至っていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来の非水電解質二次電池においては、負極活物質として金属材料を使用するとエネルギー密度を向上させることができるものの、サイクル特性が低下するという問題があった。

【0009】本発明はこのような問題に鑑みて為されたものであり、エネルギー密度が高く、充放電サイクル性能に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の非水電解質二次電池は、少なくとも正極活物質を具備する正極と、集電体とこの集電体表面に形成されアルカリ金属を吸蔵・放出する合金を有する負極活物質層とこの負極活物質層上に形成された炭素材料からなる被覆層とを具備する負極と、前記正極および負極に挟まれた非水電解質とを有することを特徴とする。

【0011】本発明の非水電解質二次電池は、合金からなる負極活物質層を使用するが、負極活物質層表面に被覆層を形成することで合金の微粒子化を抑制し、また、電池の充放電を繰り返し行った結果負極活物質が微粒子化しても、被覆層によって電極中に保持されるため、負極活物質の減少を抑制することが可能となる。

【0012】また、被覆層としてリチウムなどのアルカリ金属が通過できる炭素材料を使用しているため、負極活物質がアルカリ金属を吸蔵・放出する際に妨げにならない。また、炭素材料自体アルカリ金属の吸蔵・放出能を持つため、他の材料で被覆する場合に比べ被覆層によるエネルギー密度の低下を抑えることができる。

【0013】また、前記活物質層の膜厚は、0.01 μ m以上50 μ m以下であることが好ましい。

【0014】また、前記被覆層の膜厚は、0.1 μ m以上200 μ m以下であることが好ましい。

【0015】また、前記被覆層の膜厚に対する負極活物

質層の膜厚比は、0.01以上0.95以下であることが好ましい。

【0016】負極活物質層の比率を向上し、被覆層の比率を低減することで、負極活物質のアルカリ金属の吸蔵・放出能を向上させることができるが、被覆層の膜厚が小さすぎると負極活物質を保持することができなくなる恐れがある。また、被覆層の厚さが大きいと、アルカリ金属の負極活物質への通過性を低くする恐れがある。

【0017】

【発明の実施の形態】図1は、円筒型非水電解質二次電池の左半面を平面図で、右半面を縦断面図で示したものであり、以下図面を参照して説明する。

【0018】金属製、例えばステンレスからなる有底円筒状の容器1は、底部に絶縁体12が配置されている。この電極群3は、前記容器1内に収納されている。前記電極群3は、正極4、セパレータ5、負極6および別のセパレータ5をこの順序で積層した帯状物を前記負極6が外側に位置するように渦巻き上に捲回した構造になっている。前記セパレータ5は、例えば不織布、ポリプロピレン微多孔フィルム、ポリエチレン微多孔フィルム、

ポリエチレン-ポリプロピレン微多孔積層フィルムから形成される。また、前記容器1内に電解液が収容することで、セパレータ5中に電解液が浸透する。

【0019】中央部に孔が開孔されたPTC素子7、前記PTC素子7上に配置された安全弁8及び前記安全弁8に配置された帽子形状の正極端子9は、前記容器1の上部開口部に絶縁ガasket10を介してかしめ固定されている。正極用の集電リード11の一端は、前記正極4に、他端は前記正極端子9にそれぞれ接続されている。前記負極6は、負極用集電リード13を介して負極端子である前記容器1に接続されている。

【0020】なお、本発明に係わる非水電解質二次電池においては、外装材がラミネートフィルムからなり、前記外装材内に前記正極および負極、セパレータからなる積層物が扁平状に捲回された構造を有する電極群と、非水電解質が収納された構造であってもよい。

【0021】次に、前記正極4、前記セパレータ5、前記負極6及び前記非水電解質について詳しく説明する。

【0022】1) 正極4

正極は、正極活物質を少なくとも含有しており、通常シート状の集電体の片面あるいは両面に正極活物質層を形成して用いる。例えばアルミニウム箔などの集電体表面に、正極活物質、導電剤および結着剤を適当に溶媒に懸濁した懸濁物を塗布、乾燥、プレスして正極活物質層を形成すればよい。

【0023】正極活物質は、電池の放電時にアルカリ金属を吸蔵し、充電時にアルカリ金属を放出できるものであれば特に限定されずに使用できる。

【0024】例えばアルカリ金属としてリチウムを用いたリチウムイオン二次電池に使用する正極活物質として

は、種々の酸化物、硫化物が挙げられる。例えば、二酸化マンガン (MnO_2)、リチウムマンガン複合酸化物 (例えば $LiMn_2O_4$ または $LiMnO_2$)、リチウムニッケル複合酸化物 (例えば $LiNiO_2$)、リチウムコバルト複合酸化物 ($LiCoO_2$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 (例えば $LiNi_{1-x}Co_xO_2$)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物 (例えば $LiMn_xCo_{1-x}O_2$)、バナジウム酸化物 (例えば V_2O_5) などが挙げられる。また、導電性ポリマー材料、ジスルフィド系ポリマー材料などの有機材料も挙げられる。より好ましい正極活物質は、電池電圧が高いリチウムマンガン複合酸化物 ($LiMn_2O_4$)、リチウムニッケル複合酸化物 ($LiNiO_2$)、リチウムコバルト複合酸化物 ($LiCoO_2$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物 ($LiMn_xCo_{1-x}O_2$) などが挙げられる。

【0025】集電体としては、導電性材料であれば特に制限されることなく使用できるが、特に正極用の集電体としては電池反応時に酸化されにくい材料を使用することが好ましく、例えばアルミニウム、ステンレス、チタンなどを使用すればよい。

【0026】前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ素系ゴムなどが挙げられる。前記正極活物質、導電剤及び結着剤の配合比は、正極活物質80~95重量%、導電剤3~20重量%、結着剤2~7重量%の範囲にすることが好ましい。

【0027】2) 負極6

図2に本発明に係る負極の一例を示す断面図を示す。

【0028】本発明に係る負極6は、集電体21と、集電体表面に形成され少なくとも負極活物質を含有する負極活物質層22と、この負極活物質層上に形成された炭素材料からなる被覆層23とを有している。

【0029】集電体21は、導電性材料であれば特に制限無く使用できるが、特に負極用の集電体としては電池反応時に溶解しにくい材料を使用することが好ましく、例えばシート状の銅、ニッケルなどを使用すればよい。

【0030】負極活物質層22は、負極活物質単独あるいは負極活物質を含有する混合物を層形成したものである。この負極活物質としては、電池の放電時にアルカリ金属を放出し、充電時にアルカリ金属を吸蔵できる金属材料であり、例えばアルカリ金属としてリチウムを用いたリチウムイオン二次電池においては、例えば $Sn-Ni$ 合金、 $Sn-Ni-Cu$ 合金、 $Sn-Sb$ 合金、 $Cu-Sn$ 合金、 $Sn-Sb-Cu-Al$ 合金や、 $Mg-Sn$ 合金、 $Mg-Sb$ 合金、 $Mg-Sb-Ni$ 合金や、 $Li-Al$ 合金、 $Li-Pb$ 合金、 $Li-In$ 合金などのリチウム合金や、リチウム金属などを挙げることで

きる。特に、リチウムを含む合金は充放電効率を著しく向上させることが可能である。好ましい範囲は0.02 wt %以上5.5 wt %以下、特に好ましくは0.05 wt %以上4.5 wt %以下、更に望ましくは0.1 wt %以上3.0 wt %以下のリチウムを含む合金を使用することが好ましい。

【0031】また、このようにして形成される負極活物質層の結晶構造は、特に限定されずに結晶相、微結晶あるいは非晶質相であってもよい。さらに、負極活物質が合金である場合、その材料系によって単一相を形成したり、複数の相からなる合金としたり、必要に応じ調整すればよい。また、負極活物質中には、ふっ素など種々の不純物が混入することがあるが、各不純物量が1 wt %以下であれば、通常負極活物質としての機能を十分に発揮できる。

【0032】負極活物質層22の膜厚は、0.01~50 μm 、さらには0.05 μm ~30 μm であることが好ましく、特に0.1 μm ~15 μm にすることが好ましい。膜厚が上述した範囲よりも小さいと負極のリチウムイオン吸蔵量が小さくなるため、電池容量が小さくなってしまふ。また、上述した範囲よりも大きいと負極活物質が微粒子化し、負極活物質層から脱離する恐れがある。

【0033】負極活物質層22は、既知の方法、例えば焼結法、超急冷法、めっき法、スパッタ法、圧延法、ゾル・ゲル法、蒸着法などを用いて集電体表面に形成することができる。

【0034】例えば、集電体上に配置された所定の組成比に調整された負極活物質からなる合金を、移動速度5~50 m/sの範囲で移動させながら、単ロール法あるいは双ロール法を用いた超急冷装置により急冷することで集電体表面に負極活物質からなる層状の急冷体を作成することができる。また、負極活物質を構成する各元素の粉末を、集電体と一体に加圧成形し、その後不活性ガス雰囲気下または真空中で熱処理することにより、集電体表面に負極活物質層を形成することができる。

【0035】また、これらの方法によって形成された負極活物質層22に、必要に応じ、さらに熱処理を施しても良い。この処理温度は負極活物質層22の組成物によって左右されるが、約100℃~500℃程度の温度範囲で行うことが好ましい。また最適な熱処理時間は熱処理温度により変動するものではあるが、目安として0.1~500時間、好ましくは0.5~100時間、より好ましくは1~50時間が良い。

【0036】被覆層23は、負極活物質層上に形成され、負極活物質層の体積変化を抑制し微粒子化を抑制すると共に、微粒子化した際にもこの微粒子を集電体上に保持するためのカバーとして機能する。この被覆層を形成することにより、負極活物質層の体積膨張を抑制することが可能となり、微粉化を防ぐことができる。

【0037】被覆層23としては従来負極活物質として使用されてきた炭素材料、あるいはこの炭素材料と結着樹脂などの成分で形成する。炭素材料としてはグラファイト、アセチレンブラック、カーボンブラックなどが具体的には挙げられる。

【0038】この被覆層23は、リチウムイオンの通過が可能のため、被覆層23によって正極活物質層22へのリチウム元素の吸蔵・放出を妨げない。また、前述したように、負極活物質としての機能も持つため、他の材料を使用した場合に比べ、負極のリチウム吸蔵量を高めることができる。さらに被覆層23中に導電剤を添加すると、被覆膜中での集電効率を向上させることが可能になる。

【0039】被覆層23の膜厚は、0.1 μm 以上200 μm 以下とすることが好ましい。0.1 μm よりも薄いと均一な膜を形成することが困難であり、200 μm を超えるとリチウムイオンの通過性が低下する。また、被覆層23の膜厚に対する負極活物質層22の膜厚比は、0.01以上0.95以下とすることが好ましい。0.01よりも小さいと、負極活物質層での脱離を十分に抑制することが困難となり、0.95を超えると負極活物質の比率が少なくなり、リチウムの吸蔵量が低下する恐れがある。

【0040】例えば、被覆層23は以下のようにして作成される。

【0041】被覆層23は、少なくとも負極活物質を含有していれば良いが、炭素材料、結着剤、必要に応じ導電剤とからなり、これらの成分を適当な溶媒に懸濁した懸濁液を、集電体21上に負極活物質層を介して塗布・乾燥プレスすることで形成される。

【0042】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ素系ゴム、エチレン・ブタジエンゴム (SBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) などが挙げられる。

【0043】また、被覆層22を形成する際に使用する溶媒については、負極活物質層22が水と容易に反応する場合、適切な有機溶媒、例えばN-メチルピロリドン (NMP) 溶液を用いることが望ましい。前記負極活物質、導電剤及び結着剤の配合比は、負極活物質70~95重量%、導電剤0~25重量%、結着剤2~10重量%の範囲にすることが好ましい。

【0044】なお、負極活物質層および被覆層は、シート状の集電体の片面あるいは両面に形成することができる。

【0045】3) セパレータ5
前記セパレータ5は本発明に係る非水電解質を保持すると共に、正極および負極間を絶縁するためのものであり、絶縁性の材料からなり、正極及び負極間をつなぐ細孔を有するものであれば特に限定されずに使用でき、具

体的には合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルムなどを挙げることができる。

【0046】4) 非水電解質

セパレータ5に保持される非水電解質は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される液体状電解質または、高分子材料に前記非水溶媒と前記電解質を含有した高分子ゲル状電解質、前記電解質だけを含有した高分子固体電解質、リチウムイオン伝導性を有する無機固体電解質が挙げられる。

【0047】液体状電解質としては、例えばリチウム電池の非水溶媒に電解質としてリチウム塩を溶解したもので公知の非水溶媒を用いることができ、エチレンカーボネート（EC）やプロピレンカーボネート（PC）などの環状カーボネートや、環状カーボネートと、環状カーボネートより低粘度の非水溶媒（以下第2の溶媒）との混合溶媒を主体とする非水溶媒を用いることが好ましい。

【0048】第2の溶媒としては、例えばジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、環状エーテルとしてテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなど、鎖状エーテルとしてジメトキシエタン、ジエトキシエタンなどが挙げられる。

【0049】電解質としては、アルカリ塩が挙げられるが、とくにリチウム塩が挙げられる。リチウム塩として、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、ホウフッ化リチウム（ LiBF_4 ）、六フッ化ヒ素リチウム（ LiAsF_6 ）、過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）などが挙げられる。とくに、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、ホウフッ化リチウム（ LiBF_4 ）が好ましい。前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2.0モル/1とすることが好ましい。

【0050】高分子ゲル状電解質として前記溶媒と前記電解質を高分子材料に溶解しゲル状にしたもので、高分子材料としてはポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリエチレンオキシド（PEO）などの単量体の重合体または他の単量体との共重合体が挙げられる。

【0051】固体電解質としては、前記電解質を高分子材料に溶解し、固体化したものである。高分子材料としてはポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリエチレンオキシド（PEO）などの単量体の重合体または他の単量体との共重合体が挙げられる。また、無機固体電解質として、リチウムを含有したセラミック材料が挙げられ、なかでも Li_3N 、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ ガラスなどが挙げられる。

【0052】なお、前述した図1において、円筒形非水電解質二次電池に適用した例を説明したが、角型非水電解質二次電池にも同様に適用できる。また、前記電池の容器に収納される電極群は、渦巻形に限らず、正極、セパレータ及び負極をこの順序で複数積層した形態にしてもよい。

【0053】なお、本発明に係わる非水電解質二次電池は、本発明の範囲にあるものであれば、上述した形態に限定されるものではない。

10 【0054】

【実施例】図1に示すような非水電解質二次電池を作成した。

【0055】＜正極の作製＞まず、正極活物質のリチウムコバルト酸化物（ LiCoO_2 ）粉末91重量%をアセチレンブラック2.5重量%、グラファイト3重量%、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）4重量%と、N-メチルピロリドン（NMP）溶液を加えて混合し、厚さ15 μm のアルミニウム箔の集電体に塗布し、乾燥後、プレスすることにより電極密度3.0 g/cm^3 の正極を作製した。

20 【0056】＜負極の作製＞まず、厚さ12 μm の銅箔からなる集電体上に組成0.75Sn-0.25Niからなる合金薄膜のめっきを以下のようにして行い、Sn-Ni合金からなる負極活物質層を形成した。

30 【0057】めっき時の電析条件は、塩化スズ45 g/L 、塩化ニッケル10 g/L 、ピロリン酸カリウム200 g/L 、グリシン20 g/L 、アンモニア水5 mL/L のピロリン酸浴を調製し、PHを8、浴温50℃とした。上記条件にて電流密度0.5 A/dm^2 にて膜厚1 μm の合金薄膜製の負極活物質層を作製した。

【0058】次に、負極活物質層表面に、被覆層を形成した。

【0059】まず、メソフェーズピッチ系炭素繊維（MCF）85重量%にグラファイト5重量%、アセチレンブラック3重量%、PVdF7重量%とNMP溶液とを加えて混合し、先に得られた負極活物質層表面に50 μm の厚さに塗布し、乾燥後、プレスすることにより被覆層を形成し、負極を作製した。

40 【0060】＜電極群の作製＞ポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータを準備し、先に得られた正極、および負極をこのセパレータを介して積層した後、前記負極が最外周に位置するように渦巻き状に捲回して電極群を作製した。

【0061】＜非水電解液の調整＞さらに、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）をエチレンカーボネート（EC）とメチルエチルカーボネート（MEC）の混合溶媒に（混合体積比率1：2）に1.0モル/L溶解して非水電解液を調整した。

50 【0062】得られた電極群及び前記電解液をステンレス製の有底円筒状容器内にそれぞれ収納して前述した図

1に示す円筒形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0063】比較例1

比較のために、負極として、負極活物質に合金を用いず、2900℃で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維（繊維径が7μm、平均繊維長が25μm、平均面間隔d(002)が0.35nm、BET法による比表面積2.5m²/g)の粉末を用いたことを除き、実施例1と同様にして非水電解質二次電池を組み立てた。

【0064】比較例2

負極として、被覆層を形成しなかったことを除き、実施例1と同様にして非水電解質二次電池を作成した。

【0065】実施例2～10

負極活物質層に用いる合金を表1に示す合金に代えたことを除き、実施例1と同様にして非水電解質二次電池を*

*作成した。

【0066】<電池評価>実施例1～10および比較例1, 2において得られた各非水電解質二次電池を以下のようにして評価した。

【0067】各非水電解質二次電池を、充電電流1Aで4.2Vまで2.5時間充電した後、2.0Vまで5Aで放電する充放電サイクル試験を行った。その結果から、各非水電解質二次電池について高率放電容量比および容量維持率（1サイクル目の放電容量に対する300サイクル目の放電容量の比）を測定した。その結果を下記表1に併記する。なお、高率放電容量比は比較例1の炭素質材料負極の高率放電容量を1とした際の比率である。

【表1】

	負極活物質	被覆層	高率放電容量	容量維持率	負極活物質層厚
実施例1	0.75Sn-0.25Ni	C	2.1	93%	0.1μm
実施例2	0.8Sn-0.1Ni-0.1Cu	0.6C-0.4Mg	2.5	95%	0.3μm
実施例3	0.78n-0.35b	0.85C-0.05Si	1.7	91%	30μm
実施例4	0.6Cu-0.5Sn	0.7C-0.3Al	1.9	96%	1.0μm
実施例5	0.35n-0.35b-0.2Cu-0.2Al	0.5C-0.4Si-0.1Mg	2.8	90%	0.05μm
比較例1	C	—	1.0	95%	20μm
比較例2	0.75Sn-0.25Ni	—	1.9	5%	10μm

表1から明らかなように、本発明の実施例1～10の非水電解質二次電池は、比較例2の非水電荷失二次電池に比べ、高率放電容量および300サイクル時の容量維持率が飛躍的に向上し、サイクル特性に優れることがわかる。

【0068】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、高率放電容量で、サイクル特性の良好な非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

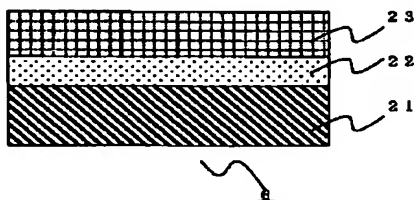
【図1】 本発明に係わる非水電解質二次電池を示す部分断面図。

【図2】 本発明に係わる負極を示す断面図。

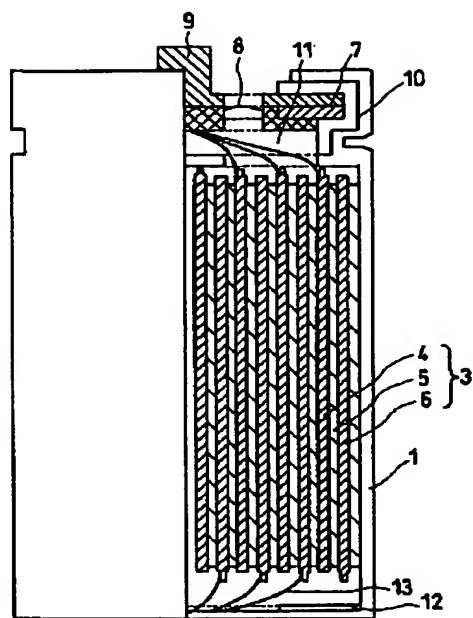
【符号の説明】

- 1…容器
- 3…電極群
- 4…正極
- 5…セパレータ
- 6…負極
- 11…正極用集電リード
- 13…負極用集電リード
- 21…集電体
- 22…負極活物質層
- 23…被覆層

【図2】



【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AL11
 AL12 AL18 AM03 AM04 AM05
 AM07 BJ02 BJ13 BJ14 DJ12
 HJ04 HJ12
 5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA08
 CA09 CB09 CB11 CB29 EA02
 FA04 HA04 HA12